

15.11.2004

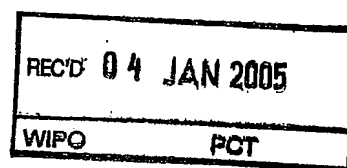
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年11月15日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-420115
[ST. 10/C]: [JP2003-420115]



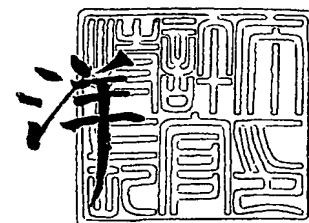
出 願 人
Applicant(s): 独立行政法人物質・材料研究機構

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03-MS-108
【提出日】 平成15年11月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J 7/00
G02F 1/00

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 大石 哲雄

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 後藤 真宏

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 笠原 章

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 土佐 正弘

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
【氏名】 吉原 一紘

【特許出願人】
【識別番号】 301023238
【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構
【代表者】 岸 輝雄

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基板上の、有機分子を含有する光硬化性樹脂に光照射して所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、未硬化部分を除去することで、所定パターンで有機分子を基板に固定することを特徴とする有機分子の固定化方法。

【請求項 2】

集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項 1 の有機分子の固定化方法。

【請求項 3】

レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項 2 の有機分子の固定化方法。

【請求項 4】

マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項 1 の有機分子の固定化方法。

【請求項 5】

特定の波長の光を吸収する有機分子を含有させ、含有させた有機分子の吸収する波長の光を照射して光硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかの有機分子の固定化方法。

【請求項 6】

光照射により基板上に所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、次いで有機分子含有の溶液と接触させて光硬化性樹脂内に有機分子を浸透させることを特徴とする有機分子の固定化方法。

【請求項 7】

有機分子の溶液に浸漬して有機分子を浸透させることを特徴とする請求項 6 の有機分子の固定化方法。

【請求項 8】

集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項 6 または 7 の有機分子の固定化方法。

【請求項 9】

レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項 8 の有機分子の固定化方法。

【請求項 10】

マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする請求項 6 または 7 の有機分子の固定化方法。

【請求項 11】

集光された光のビーム形状により光硬化性樹脂の硬化形状を制御することを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれかの有機分子の固定化方法。

【請求項 12】

請求項 1 ないし 11 のいずれかの方法の繰返し、もしくは組合わせによって、複数種の有機分子の各々を、光硬化性樹脂の別々の硬化部に固定することを特徴とする有機分子の固定化方法。

【請求項 13】

有機分子が、光、磁性および電子機能のうちの少なくとも 1 種の機能性を有する分子であることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれかの有機分子の固定化方法。

【請求項 14】

請求項 1 ないし 13 のいずれかの方法により作製されたことを特徴とするマイクロ・ナノ物品。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機分子の固定化方法とマイクロ・ナノ物品

【技術分野】

【0001】

この出願の発明は、基板表面の微小領域に有機分子を所定パターンに沿って配置、配列させるための有機分子の固定化方法に関するものである。さらに詳しくは、フォトニック結晶などの光学材料や光学デバイス等の機能性マイクロ・ナノ物品の作製に有用な、有機分子の固定化方法と、これにより作製されるマイクロ・ナノ物品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、フォトニック結晶をはじめとするマイクロ・ナノスケールの材料やデバイスの作製にはフォトリソグラフィに代表される半導体プロセスが応用されてきた（たとえば非特許文献1を参照）が、これらはプロセスが多段階かつ非常に複雑で、使用する装置も高価であるうえ、使用可能な素材がシリコンなどのごく限られたものであったため機能性に乏しく、材料としての魅力に欠けていた。また、これらの材料は外場による特性のコントロール、たとえば電場や磁場による光学特性の制御等は不可能であり、デバイスへの応用に制限があった。

【非特許文献1】 「Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides」, J. S. Foresi, P. R. Villeneuve, et al., Nature, Vol. 390. p. 143, 1997.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

そこで、この出願の発明は、以上のような従来の問題点を解消し、各種の機能性有機分子を利用して、フォトニック結晶をはじめとする各種の機能性マイクロ・ナノ材料やそれらの物品を簡便に、かつ安価に作製することが可能であって、材料の選択や、形状、パターンの選択の自由度も大きい、新しい技術手段を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、基板上の、有機分子を含有する光硬化性樹脂に光照射して所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、未硬化部分を除去することで、所定パターンで有機分子を基板に固定することを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

【0005】

そしてこの方法について、第2には、集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第3には、レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第4には、マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第5には、特定の波長の光を吸収する有機分子を含有させ、含有させた有機分子の吸収する波長の光を照射して光硬化性樹脂を硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

【0006】

また、この出願の発明は、第6には、光照射により基板上に所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、次いで有機分子含有の溶液と接触させて光硬化性樹脂内に有機分子を浸透させることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供し、第7には、有機分子の溶液に浸漬して有機分子を浸透させることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

【0007】

そして、これらの方法について、第8には、集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第9

には、レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を、第10には、マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

【0008】

さらにこの出願の発明は、第11には、集光された光のビーム形状により光硬化性樹脂の硬化形状を制御することを特徴とする以上いずれかの有機分子の固定化方法を提供し、第12には、以上いずれかの方法の繰返し、もしくは組合わせによって、複数種の有機分子の各々を、光硬化性樹脂の別々の硬化部に固定することを特徴とする有機分子の固定化方法を提供し、第13には、有機分子が、光、磁性および電子機能のうちの少なくとも1種の機能性を有する分子であることを特徴とする有機分子の固定化方法を提供する。

【0009】

また、この出願の発明は、第14には、以上いずれかの方法により作製されたことを特徴とするマイクロ・ナノ物品を提供する。

【発明の効果】

【0010】

上記のとおりこの出願の発明では、様々な機能性を有する有機分子を、簡便に、任意の形状、配列で基板に固定することができ、優れた光学的、電気的、あるいは磁気的特性が期待でき、たとえば、特定の屈折率を持ったドットを特定のピッチで配列することで光学的に優れたフォトニック結晶を容易に作製することができる。また、複数種の有機分子を同一の微小領域内に配置する、あるいはごく近接した異なる微小領域内に配置することも可能であり、さらには、特定の光を吸収する有機分子を含有させることにより、光硬化樹脂の硬化する波長域を容易に制御することもできる。

【0011】

マイクロ・ナノパーツの作製に応用することにより、屈折率・磁性・誘電率・導電率などを高い自由度で制御でき、様々な機能性を持たせることができるため、光学やナノテクノロジーをはじめとする広範な分野での応用、特にフォトニック結晶としての応用が期待され、光学・磁気・電気特性などの格段の向上が期待できるうえ、従来の半導体プロセスと比較して簡略かつ低コストなプロセスであるため、製造時間およびコストを大幅に削減できるなど、その効果は極めて大きい。

【0012】

また、たとえば具体的には、レーザー光を集光・照射するというシンプルなプロセスによって様々な機能性有機分子を任意の形状・配列で固定することができ、そのサイズはレーザー光源を選択することでナノメートル～ミリメートルスケールまで変化させることができる。さらに、その繰返ししないしは組み合わせによって複数の有機分子を同一基板上に配置できるなど、その技術的效果は大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

上記のような特徴を有するこの出願の発明について以下にその実施の形態について説明する。

【0014】

この出願の発明は、上記のとおり、基板上の有機分子を含有する光硬化性樹脂に光照射して所定パターンで光硬化樹脂を硬化させ、未硬化部分を除去することで、所定パターンで有機分子を基板に固定することを特徴としているが、光硬化性樹脂の種類やその性質、反応性に応じて照射される光の波長が選択されることになる。波長390～820nmの可視光、あるいは390nm以下の紫外光のいずれでもよい。また光源はレーザー光を照射するためのものでもよいし、あるいは蛍光灯や水銀ランプ、ハロゲンランプ等でもよい。

【0015】

より好適には、この出願の発明では、波長回折限界に近い領域にまで集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させること、特に可視または紫

外のレーザー光を照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることが好適な形態として考慮される。あるいはまた、この出願の発明においては、マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させてもよい。

【0016】

光照射して硬化させる光硬化性の樹脂はその種類は、たとえばアクリル樹脂系、メタクリル樹脂系等の各種であってよく、含有させる有機分子とは反応しないものである。これらの光硬化性樹脂は、有機分子を含有するものとして基板上に配設されているが、この際には、有機分子を含有させた光硬化性樹脂のエーテル、THF、ケトン、エステル、DMSO、ニトリル、DMF、トルエン等の有機溶媒溶液を基板表面に塗布、散布、あるいは所定パターンでの滴下等の手段が適宜に採用される。

【0017】

たとえば図1の方法(A)に示したように、一つの形態例としては、通常的光硬化性樹脂の溶液に有機分子を添加混合し、この溶液を、基板に塗布することが示される。この塗布後に、たとえば紫外レーザー光を所定パターンで照射し、エタノール等で未硬化部を除去し、所定パターンで硬化された光硬化性樹脂のドット配列を得ることになる。未硬化部分の除去は、各種の有機溶媒による溶解除去として容易に実現される。もちろんガスによる除去であってもよい。

【0018】

いずれにしても、この場合、各々のドットには、有機分子が固定化される。レーザー光のビーム形状によって、ドット形状、その大きさ等が制御可能とされる。ドット径は、ナノメートルからミリメートルのスケールまでの範囲で選択可能とされる。

【0019】

また、このような方法においては、図1の方法(B)のように、特定の波長の光を吸収する有機分子を含有させ、含有させた有機分子の吸収する波長の光を照射して光硬化性樹脂を硬化させてもよい。この場合、光硬化性樹脂が紫外光によって硬化されるものであっても、有機分子の光吸収を介して、可視光でも光硬化性樹脂を硬化させることが可能になる。

【0020】

そしてまた、この出願の発明においては、光照射により基板上に所定パターンで光硬化性樹脂を硬化させ、次いで有機分子含有の溶液と接触させて光硬化性樹脂内に有機分子を浸透させることを特徴とする有機分子の固定化方法も提供される。

【0021】

有機分子含有溶液と硬化樹脂との接触は、有機分子含有溶液の散布、流下、塗布等の様々な手段で行うことができるが、より簡便には、たとえば図1の方法(C)として例示したように、有機分子の溶液に浸漬して有機分子を浸透させる方法が考慮される。

【0022】

有機分子の浸透に先行する光硬化性樹脂の硬化については、前記と同様に、集光された光を所定パターンで照射して光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させること、特に好適には、レーザー光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させることが考慮される。

【0023】

もちろん、マスクパターンを用いて光を照射し、光硬化性樹脂を所定パターンで硬化させる方法であってもよい。

【0024】

以上のようなこの出願の発明では、たとえば図1の方法(A)(B)(C)等の各手法を繰り返すことや組合わせによって、複数種の有機分子の各々を、光硬化性樹脂の別々の硬化部や、あるいは同一の硬化部に固定することが可能ともされる。

【0025】

有機分子については各種の機能を有するものから好適に選択することができる。たとえば、光学機能や、磁性機能、電子機能等である。これらの有機分子としては、たとえば、クマリン6、クマリン545、ZnTPP、アントラセン、ジシアノアントラセン、Ni

le Red、フルオレッセイン、ピレン等が例示される。同様に基板についても各種であってよい。樹脂、ガラス、セラミックス、金属、あるいはそれらの2種以上の複数体である。

【0026】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。なお、以下の例においては、D-MEC社の紫外線硬化樹脂（SCR701）を用いている。また、有機分子の種類は、クマリン、ジシアノアントラセン、ジnkテトラポルフィニンとした。これらはいずれも市販のものをを用いた。有機分子を光硬化性樹脂に含有させるときはこれらの有機分子のいずれかを光硬化性樹脂に直接添加し混合した。照射はパルス光源を用い、単一のドットを作製するのに1ないし複数回のパルスを照射している。1パルスあたりのエネルギーは、紫外レーザー光の場合は約 300 J/cm^2 、可視レーザー光の場合は約 6 mJ/cm^2 とした。

【実施例】

【0027】

<実施例1>

図1（A）の方法に従って塗布した、有機分子としてジシアノアントラセンを含有する光硬化樹脂に、集光された紫外レーザー光を照射することで目的の部分のみを硬化し、その後未硬化部分をエタノールで除去した。作製したドットパターンを蛍光顕微鏡写真を図2に示した。ドットのサイズと間隔はそれぞれ $50\text{ }\mu\text{m}$ および $160\text{ }\mu\text{m}$ であった。同様に他の有機分子でもこのようなドットパターンが作製可能であり、任意の形状・配列で作製可能であることが確認された。

<実施例2>

実施例1と同様の方法の繰り返しによる同一基板上への複数の有機分子の固定を行った。有機分子として、クマリン、ジnkテトラポルフィニン（ZnTPP）、ジシアノアントラセンを含有する光硬化樹脂をそれぞれ調整し、まずジnkテトラポルフィニンを含有する光硬化樹脂を用いポリエチルメタクリレート（PEMA）基板上にジnkテトラポルフィニンを固定したのち、クマリンを含有する光硬化樹脂を基板に塗布し、同じくクマリンを固定した。さらに、ジシアノアントラセンを含有する光硬化樹脂を塗布し、同様にして固定した。これにより得られた基板を蛍光顕微鏡で観察した結果が図3であり、同一基板上への複数の有機分子の固定が可能であることを示している。

<実施例3>

図1（B）の方法に従って、有機分子としてクマリンを含有する紫外線硬化樹脂に可視レーザー光を照射することで目的の部分のみを硬化し、その後未硬化部分をエタノールで除去した。図4は、作製したドットパターンを示した蛍光顕微鏡写真である。ドットサイズおよびドット間隔はそれぞれ $1\text{ }\mu\text{m}$ および $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。通常可視光では硬化しない紫外線硬化樹脂を可視光（クマリンが吸収する波長域の光）で硬化することができた。同様に、他の有機分子でも作製可能であり、硬化が可能な光の波長域は含有させる有機分子により変化することが確認された。

【0028】

図5は、上記のドットパターンを走査型電子顕微鏡で観察した結果を示したものであり、それぞれのドットが円錐状の形状をしていることが確認された。これはビームの形状を反映した形であり、それを変化させることで四角錐や三角錐をはじめ、様々な形状のドットが作製可能である。

<実施例4>

紫外線硬化樹脂に紫外レーザー光を照射することで目的の部分のみを硬化し、その後未硬化部分をエタノールで除去した。図6（1）は、作製したドットパターンの光学写真である。その後、有機分子としてクマリンを溶解した溶液中に作製したドットパターンを浸漬し、クマリンを浸透させて固定した。図6（2）は、クマリン浸透後のドットパターンの蛍光顕微鏡写真である。図1（C）の方法に従って溶液に浸漬することによって、あらかじめ作られたドット内にクマリンが浸透し、固定されることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】 この出願の発明の方法を例示した工程図である。

【図2】 実施例1のドットパターンの蛍光顕微鏡写真である。

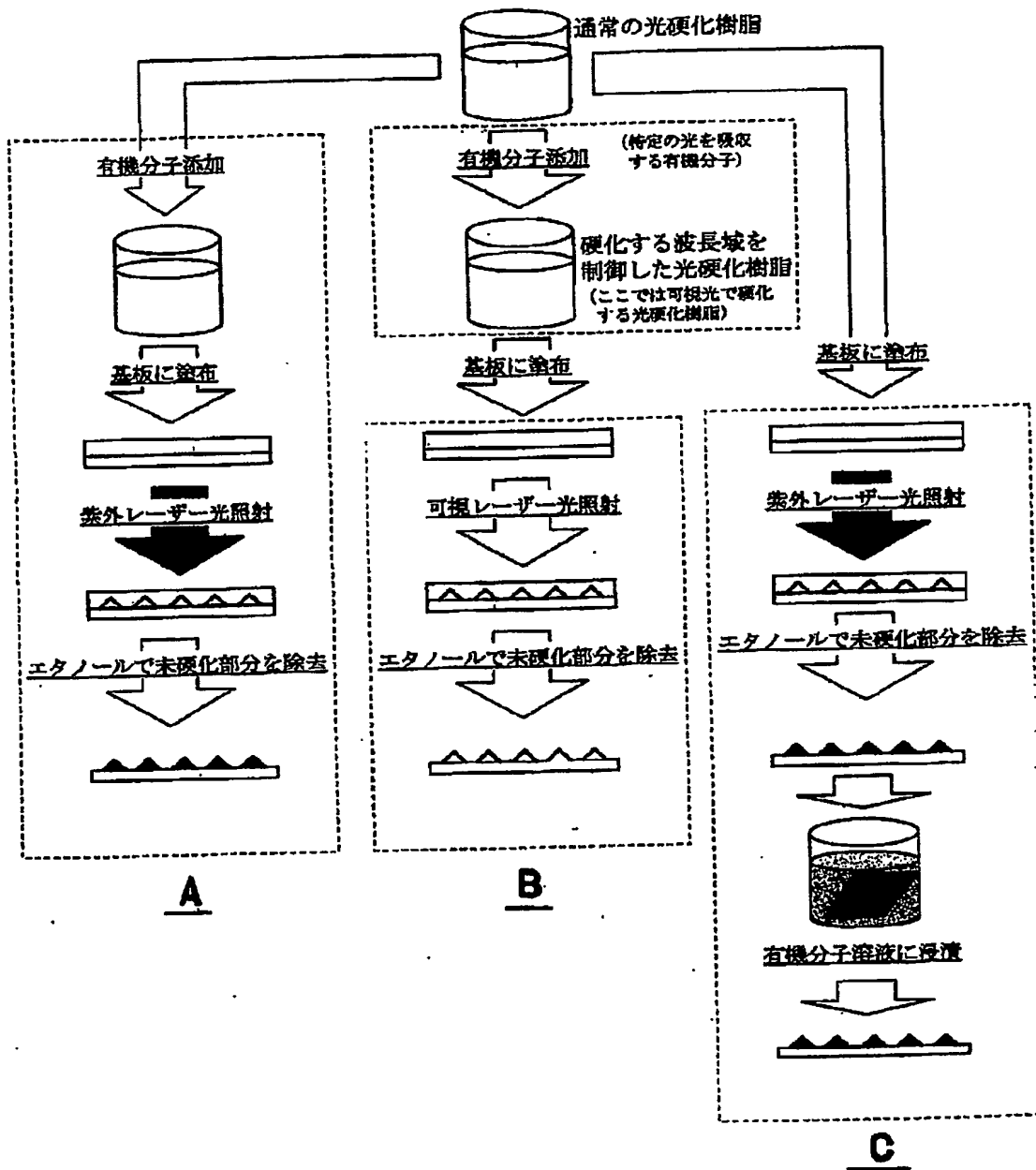
【図3】 実施例2の蛍光顕微鏡写真である。

【図4】 実施例3のドットパターンの蛍光顕微鏡写真である。

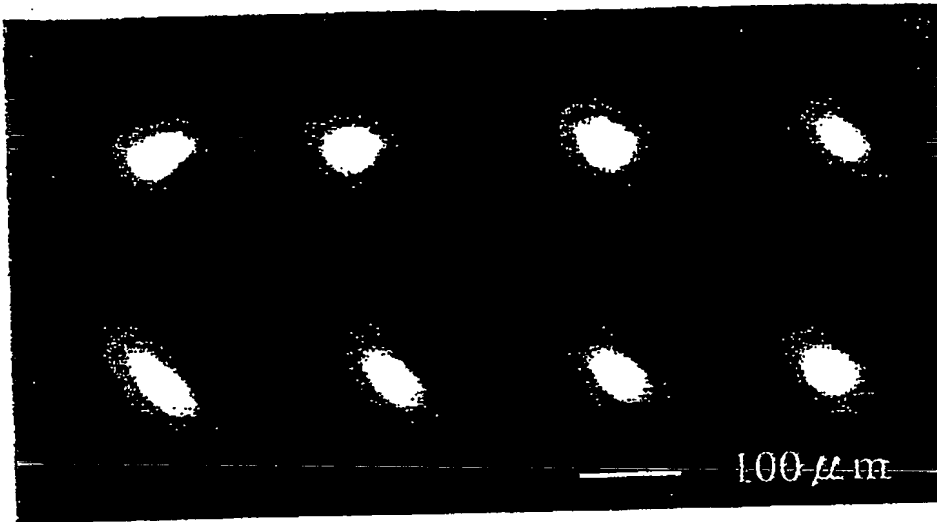
【図5】 実施例3のドットパターンのSEM像である。

【図6】 実施例4における有機分子浸透前のドットパターンの光学写真（1）と、有機分子浸透後のドットパターンの蛍光顕微鏡写真（2）である。

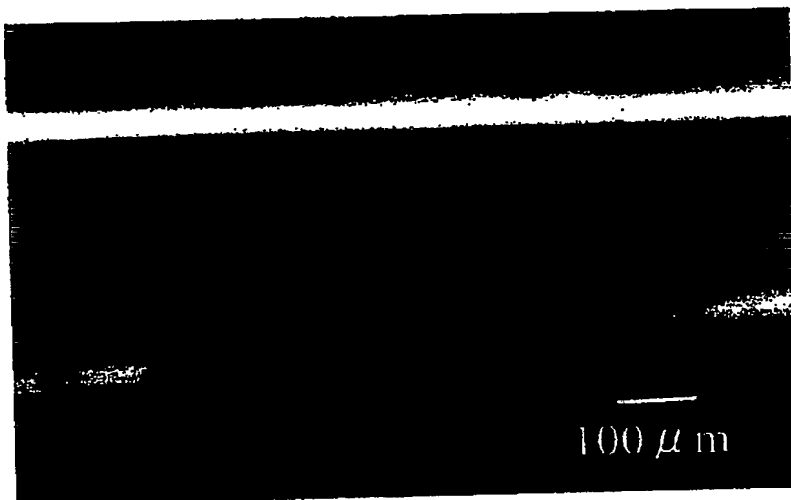
【書類名】 図面
【図1】



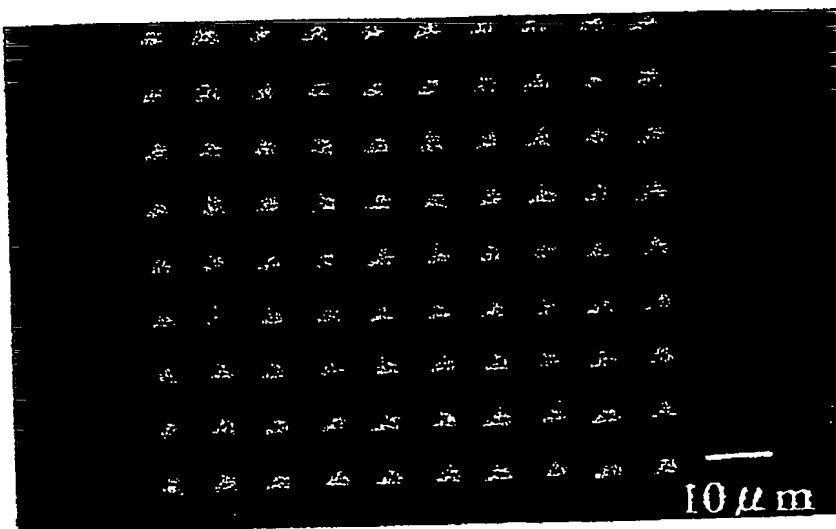
【図2】



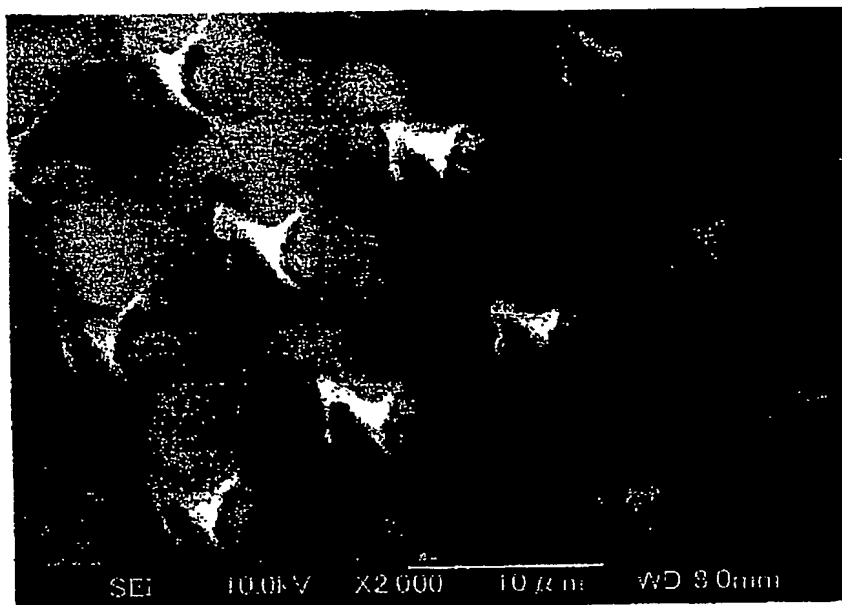
【図3】



【図4】



【図 5】

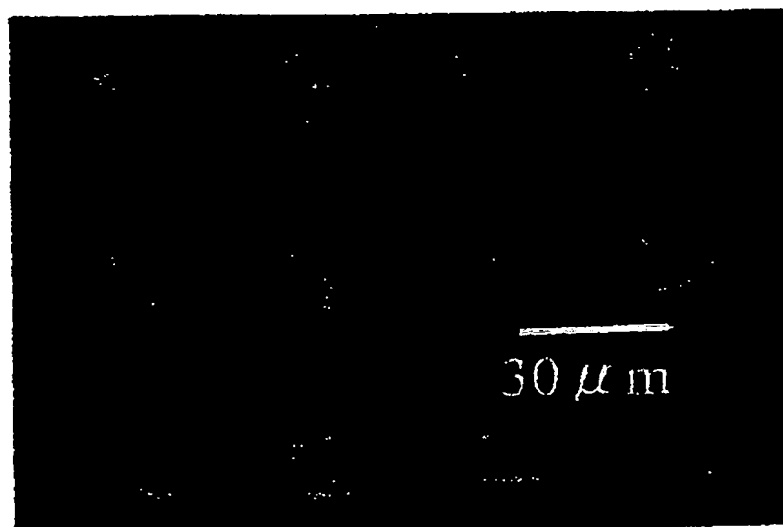


【図 6】

(1)



(2)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 マイクロ・ナノスケールで様々な有機分子を任意の形状・配列に固定することを安価で簡便なプロセスとして可能とする。

【解決手段】 基板上の有機分子を含有する光硬化性樹脂に光照射して所定パターンで光硬化樹脂を硬化させ、未硬化部分を除去することで、所定パターンで有機分子を基板に固定する。

【選択図】 図 2

特願 2003-420115

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名

独立行政法人物質・材料研究機構